

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-306093

(43)Date of publication of application : 22.10.2002

(51)Int.Cl.

A23L 1/09  
A23F 5/24  
A23K 1/16  
A23L 1/30  
A23L 2/52  
A61K 31/7004  
A61K 31/7016  
A61K 31/702  
A61K 31/715  
A61K 35/78  
A61P 19/10

(21)Application number : 2001-117796

(71)Applicant : AJINOMOTO GENERAL FOODS INC

(22)Date of filing : 17.04.2001

(72)Inventor : ASANO ICHIRO  
UMEMURA MASAO  
HOSHINO HIROMITSU  
FUJII SHIGEYOSHI

**(54) PROMOTING COMPOSITION INCLUDING MANNOOLIGOSACCHARIDE FOR MINERAL ABSORPTION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition having mineral absorption promoting action mainly comprising oligosaccharides comprising structure sugar comprising mannose as the main constituent.

SOLUTION: This composition having mineral absorption promoting action includes as the main constituents the oligosaccharides of molecularly bonded 1-10 monosaccharides mainly comprising mannose or the oligosaccharides mainly comprising mannose including 1-10 molecularly bonded monosaccharides including mannose and at least one of monosaccharides such as glucose and galactose.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 21.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.01.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-003339

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.02.2006

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-306093  
(P2002-306093A)

(43) 公開日 平成14年10月22日 (2002. 10. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト <sup>*</sup> (参考)
A 2 3 L 1/09		A 2 3 L 1/09	2 B 1 5 0
A 2 3 F 5/24		A 2 3 F 5/24	4 B 0 1 7
A 2 3 K 1/16	3 0 3	A 2 3 K 1/16	3 0 3 D 4 B 0 1 8
A 2 3 L 1/30		A 2 3 L 1/30	B 4 B 0 2 7
2/52		A 6 1 K 31/7004	4 B 0 4 1
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-117796(P2001-117796)

(22) 出願日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(71) 出願人 000243766

味の素ゼネラルフーズ株式会社  
東京都品川区東品川2丁目2番8号

(72) 発明者 浅野 一朗

三重県四日市市松本4丁目5番10号

(72) 発明者 梅村 昌生

三重県鈴鹿市南玉垣町6410 A G F 独身寮

(72) 発明者 星野 宏充

三重県鈴鹿市南玉垣町6410 A G F 独身寮

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンノオリゴ糖を含有するミネラル吸収促進組成物

(57) 【要約】

【課題】 マンノースを主体とする構成糖からなるオリゴ糖類を主成分とするミネラルの吸収促進作用を有する組成物の提供。

【解決手段】 マンノースを主体とした単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類又はマンノースとグルコースおよびガラクトースのような単糖類の少なくとも1種とが1～10分子結合したマンノースを主体としたオリゴ糖類を主成分とすることを特徴とするミネラルの吸収促進作用を有する組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】マンノースを主体とした単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類又はマンノースとグルコースおよびガラクトースのような単糖類の少なくとも1種とが1～10分子結合したマンノースを主体としたオリゴ糖類を主成分とすることを特徴とするミネラルの吸収促進作用を有する組成物。

【請求項2】総固形分に対し、マンノースを主体とする単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類又はマンノースとグルコースおよびガラクトースのような単糖類の少なくとも1種とが1～10分子結合したマンノースを主体としたオリゴ糖類の合計含有割合が60w/w%以上である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】糖組成において、マンノース残基の割合が70w/w%以上である請求項1乃至2のいずれかに記載の組成物。

【請求項4】マンノースを主体としたオリゴ糖類が、マンノースが2～6分子結合したオリゴ糖類の中から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】請求項1乃至4のいずれかに記載の組成物がマンナンを加水分解処理することによって得られる組成物。

【請求項6】前項のマンナンがコーヒー豆および／またはコーヒー抽出残渣から得られるものである請求項1乃至7のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】請求項1乃至6のいずれかに記載の組成物を含有する飲食物または飼料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マンノースを主体とする構成糖からなるオリゴ糖類を主成分とするミネラルの吸収促進作用を有する組成物、およびその組成物を用いた飲食物および飼料に関するものである。

【0002】近年急速に高齢化社会へ進む中で、骨粗鬆症が増加している。骨粗鬆症は長年に渡って骨からカルシウムが徐々に抜けて骨が空洞化したり、鬆が入ったような状態になることにより、足腰が痛くなったり、骨折したりする病気である。そして骨粗鬆症による骨折は、寝たきり老人を増やす大きな原因であり、深刻な社会問題である。さらに日本は火山国であるため土壌や飲料水中のカルシウム含量が欧米に比べて少なく、宿命的なカルシウム不足の危機にさらされている。さらにカルシウムの吸収率が低いことを考え合わせると、カルシウムを効率良く吸収させることが大変重要である。そこでカルシウムを効率良く吸収されるようなミネラル吸収促進物質の開発が望まれている。

【0003】近年、D-マンノースが $\beta$ -1, 4結合した化合物である $\beta$ -1, 4マンノビオースなどの $\beta$ -1, 4-マンノオリゴ糖の持つ生理機能が注目されてお

り、家畜の有害菌汚染防止物質としても知られている（特開平8-38064）。またヒト糖タンパク質の糖鎖の重要な部分構造にマンノオリゴ糖が含まれており、飲食品原料としてのみならず、医薬品の原料としての応用も期待されている（特開昭58-212780、特開平8-9989）。

【0004】また、本発明は未利用資源の有効活用にも関するものである。コーヒーの抽出残渣は、従来、そのほとんどが焼却あるいは産業廃棄物として処理されてきた。近年になり、コーヒー抽出残渣が堆肥原料あるいは活性炭原料として利用されるようになってきたが、それらは未利用資源の高度利用という観点からは十分とはいえず、更なるコーヒー抽出残渣の高度利用の方法を確立することは重要課題となっている。

## 【0005】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、マンノース残基を有する単糖、およびオリゴ糖類の生理機能については有害細菌の感染を予防するために飼料へ添加する方法（特開平08-38064）、植物の生長を促進させるために植物または土壌に施用する方法（特開昭63-215606）などが提案されているが、ヒトが摂取するにあたり、どのような生理機能を示すかは、ほとんど不明であり、コンニャクの加水分解物であるグルコマンナンオリゴ糖を摂取することによるビフィドバクテリウム増殖方法（特開昭58-212780）が提案されているのみである。しかもその内容は、ビフィドバクテリウム菌を増殖させる方法であり、その他の腸内有害菌も増殖させてしまうおそれがある。また、コンニャクの加水分解物には糖鎖中にマンノース以外にグルコースが多く含まれており、マンノース以外の糖残基がほとんど含まれていないマンノオリゴ糖についての報告はまだない。

【0006】マンノース残基を有する単糖類およびオリゴ糖類の製造方法としては、例えば、コンニャク、ユリなどに含まれるグルコマンナンや、グアーガム、ローカストビーンガムなどに含まれるガラクトマンナンなどを酸や酵素で加水分解する方法（特開昭63-49093）、コブラミールから酵素加水分解によりマンノビオースを製造する方法（特開平11-18793）などが提案されている。

【0007】しかし、グルコマンナンやガラクトマンナンの加水分解物からグルコース、ガラクトースなどが混在しマンノースを主要構成糖とするマンノオリゴ糖と呼ぶにはかけ離れたものであった。

【0008】また、コーヒー抽出残渣を加水分解することにより、糖鎖中にマンノース残基以外の糖残基の含有量が少ないマンノオリゴ糖類を得ることはできる（米国特許第4, 484, 012号、米国特許第4, 508, 745号、米国特許第4, 798, 730）が、着色物質、脂質、蛋白質、塩、酸などが混在しているため、飲

食品、医薬品などへの適用が制限される。

【0009】さらに、コプラミールを加水分解およびマンノースを縮合または転移反応させることにより、糖鎖中にマンノース残基以外の糖残基の含有量が少ないマンノオリゴ糖類を得ることができる（特開平11-018791）が、これらの生理機能および飲食品への利用については未知である。通常の食生活習慣の大幅な変更を伴うことなく、しかもミネラルの吸収促進作用が優れた経済的で簡便な飲食品を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらのような課題を解決するために鋭意検討の結果、マンナンを多く含む食品素材 主に、コーヒー抽出粕加水分解物から、糖鎖中にマンノース残基以外の糖残基の含有量が少ない重合度1～10のマンノオリゴ糖類又はマンノースとグルコースおよびガラクトースのような単糖類の少なくとも1種とが1～10分子結合したマンノースを主体としたオリゴ糖類にミネラルの吸収促進作用を有することを見だし、本発明を完成するに至った。さらに、無着色、無酸の糖鎖中にマンノース残基以外の糖残基の含有量が少ない重合度1～10のマンノオリゴ糖類を得ることで、飲食品への適用範囲を飛躍的に広げることができることを見出した。

【0011】本発明は、マンノースを主体とした単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類又はマンノースとグルコースおよびガラクトースのような単糖類の少なくとも1種とが1～10分子結合したマンノースを主体としたオリゴ糖類を主成分とすることを特徴とするミネラルの吸収促進作用を有する組成物に関する。当該組成物は、マンノースもしくはマンノースを主体とした単糖が2～10分子結合した単一の化合物、または、それらの中から選ばれた2種以上のオリゴ糖を主成分とする組成物を意味する。本発明の組成物において、マンノースが1～10分子結合した単一の化合物ないしはそれらの中から選ばれた2種以上の化合物を含有するミネラルの吸収促進作用を有する組成物であることが望ましい。

【0012】本発明の組成物において、総固形分に対し、マンノースを主体とする単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類の合計含有割合が60重量%以上が好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。

【0013】本発明における組成物の糖組成においてはマンノース残基の割合が70重量%以上、更に好ましくは80重量%以上であるものが望ましい。マンノース残基の割合が70%に満たないと、効果が大きく期待できないとともに、甘味度も増し適用の幅が狭まる傾向にある。構成糖としては、マンノース以外には、加水分解する出発物質にもよるがグルコース、ガラクトースなどが含まれるが必要に応じて除去することもできる。組成物中の遊離のマンノース含量については50%以下に抑え

られたものが望ましい。50重量%を越えるとマンノース由来の苦味のために適用の範囲に制約を受ける傾向にある。さらに、マンノースを主体とする単糖類よりなるオリゴ糖類は、マンノースが2～6分子結合したオリゴ糖類であることが好ましい。そして、その結合様式は $\beta$ -1, 4結合であることが好ましい。

【0014】本発明においては、マンナンを加水分解処理することによって得られたマンノースを主体とする単糖類よりなるオリゴ糖類を主成分とするミネラルの吸収促進作用を有する組成物が好ましい。また、当該マンナンがコーヒー豆および／またはコーヒー抽出残渣から得られるものであることが好ましい。

【0015】さらに、本発明においては、コーヒー抽出残渣を加水分解処理することによって得られたマンノースを主体とする単糖類よりなるオリゴ糖類を主成分とするミネラルの吸収促進作用を有する組成物が好ましい。

【0016】また、本発明は、上記に説明した本発明に係る組成物を含有する飲食物および飼料にも関する。なお、本発明に係る組成物は、飲食物、飼料のみならず化粧品、医薬品等幅広い分野で使用することが可能である。本発明の組成物は、飲食物として人が口から摂取することによりミネラル吸収促進する効果を発揮する。

【0017】本発明の組成物は、例えばココナッツ椰子から得られるコプラミール、フーク、南アフリカ産椰子科植物Huacra Palm、ツクネイモマンナン、ヤマイモマンナンよりマンナンを抽出後、酸加水分解、高温加熱加水分解、酵素加水分解の中から選ばれる1種または2種以上の方法で処理し、活性炭処理、吸着樹脂処理、イオン交換樹脂処理、イオン交換膜処理、溶剤抽出処理などの方法で精製された糖混合物および／またはコンニャクイモ、ユリ、スイセン、ヒガンバナなどに含まれるグルコマンナン、ローカストビーンガム、グアーガムなどに含まれるガラクトマンナンを酸加水分解、高温加熱加水分解、酵素加水分解の中から選ばれる1種または2種以上の方法で処理し、活性炭処理、吸着樹脂処理、イオン交換樹脂処理、イオン交換膜処理などの方法で分離精製し構成糖としてマンノースの比率を高めたものであってもよい。

【0018】さらに、コーヒー生豆または焙煎したコーヒー豆を酸加水分解、高温加熱加水分解、酵素加水分解の中から選ばれる1種または2種以上の方法で処理し、活性炭処理、吸着樹脂処理、イオン交換樹脂処理、イオン交換膜処理、溶剤抽出処理などの方法で精製することによって得ることができる。

【0019】あるいは、使用済みコーヒー残渣を、酸加水分解、高温加熱加水分解、酵素加水分解の中から選ばれる1種または2種以上の方法で可溶化処理した水溶液を活性炭処理、吸着樹脂処理、イオン交換樹脂処理、イオン交換膜処理、溶剤抽出処理などの方法で精製することによって得ることができる。

【0020】一般に焙煎粉碎コーヒーを商業用の抽出器にて抽出すると、その際に焙煎コーヒーに含まれるガラクトマンナンの側鎖であるガラクトースが可溶化したりアラビノガラクトタンが加水分解によって可溶化する従ってコーヒー残渣中にはマンナンが豊富でありしかも直鎖構造をとっているものと推定される一方セルロースは分解されにくく残渣として残っているがセルロースを分解せずにマンナンを特異的に加水分解する条件を適宜選択することによりマンノースを主体とする構成糖からなるオリゴ糖を得ることができる

【0021】本発明において使用されるコーヒー抽出残渣は通常の液体コーヒーあるいはインスタントコーヒー製造工程において抽出されたものであれば、常圧下、加圧下抽出であろうと、またいかなる起源、製法のコーヒー抽出残渣であっても使用することができる。

【0022】コーヒー抽出残渣を酸および／または熱により加水分解しオリゴ糖類を高純度を含むように調製した組成物を液体コーヒー、インスタントコーヒーなどにそのまま添加して使用することもできるが、必要に応じて活性炭、イオン交換樹脂、溶剤抽出などで脱色、脱臭、脱酸などの精製処理をしたものを添加した方がコーヒー本来の味、香りのより豊かなコーヒーを提供することができる。

【0023】更に、カラムクロマトグラフィーなどで特定の重合度をもつマンノオリゴ糖に分離した上で使うこともできる。以下に本発明において、コーヒー抽出残渣からマンノースを主成分とする単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類を含有する組成物を製造する代表的な方法を述べるが、必ずしもこの製法に限定されるものではない。

【0024】コーヒー抽出残渣を分解する方法としては、酸および／または高温により加水分解する方法と酵素により分解する方法が挙げられる。酸および／または高温により加水分解する方法としては特開昭61-96947号、特開平2-200147号などに開示されている。商業用のコーヒー多段式抽出系において出てくる使用済みコーヒー残渣を反応容器中において酸触媒を添加して加水分解することもできるし、酸触媒を添加せずに高温で短時間処理して加水分解することによっても得ることができる。管形栓流反応器を使用するのが便利であるが比較的高温で短時間の反応を行わせるのに向いているものならば、いかなる反応器を使用しても良好な結果が得られる。反応時間と反応温度を調節し、可溶化して加水分解させることによってDP10～40のマンナンをDP1～10のマンノオリゴ糖に分解し、その後コーヒー残渣と分離してマンノオリゴ糖類を得る。

【0025】「マンナン」という用語は、広くd-マンノースからなる多糖を意味する。単糖d-マンノースはアルドヘキソースであり、d-グルコース中のカルボキシル基に隣接する炭素に結合している水酸基の立体配置

が逆になっているものである。

【0026】「オリゴ糖」は、単糖の数が比較的少ないポリマーを意味する。とくに、本明細書においては、単糖の数が10以下であるポリマーをさす。マンノースは、便宜上DP1のオリゴ糖とするが、厳密にいうとオリゴ糖は2以上の単糖からなるものをさす。

【0027】「重合度」または「DP」とは、オリゴ糖を構成している単糖の数を意味する。従って、たとえばマンノースが4つの単糖から構成されているマンノオリゴ糖の重合度は4であるのでDP4と記載する。

【0028】「コーヒー残渣」とは、たとえば大気条件中で抽出した後のいわゆるコーヒー抽出粕を意味する。また、酵素により分解する方法としては、例えばコーヒー抽出残渣を水性媒体に懸濁させ、ここへ例えば市販のセルラーゼおよびヘミセルラーゼなどを加えて攪拌しながら懸濁させればよい。酵素の量、作用させる温度およびその他の条件としては、通常の酵素反応に用いられる量、温度、条件であれば特に問題はなく、使用する酵素の最適作用量、温度、条件およびその他の要因によって適宜選択すればよい。

【0029】上記の方法によって得られたマンノースを主体とする単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類を含有する組成物を含有する反応液は、必要に応じて精製を行う。精製法としては、骨炭、活性炭、炭酸飽和法、吸着樹脂、マグネシア法、溶剤抽出などで脱色、脱臭を行い、イオン交換樹脂、イオン交換膜、電気透析などで脱塩、脱酸を行う。精製法の組み合わせおよび精製条件としては、マンノースが1～10分子結合したマンノオリゴ糖類を含む反応液中の色素、塩、および酸などの量およびその他の要因に応じて適宜選択すればよい。

【0030】次に、本発明を実施例および試験例により具体的に説明する。

#### 実施例1

コーヒー抽出残渣を反応器に送りやすくするために、まず粉碎して粒径を約1mmにした。次いで、総固形分濃度が約14w/w%の水と粉碎物からなるスラリーを調製し4mの熱栓流反応器内において熱処理した。滞留時間8分に対応する速度で高圧蒸気とともに栓流反応器にポンプ輸送し、6.35mmφオリフィスを用いて約210℃に維持した。その後、大気圧下に噴出することによって、反応を急止した。できたスラリーを濾過して、不溶性固形分から可溶性固形分を含む液を分離した。この可溶性固形分含有液を活性炭、吸着樹脂で脱色し、さらにイオン交換樹脂で脱塩した後、濃縮、乾燥してマンノースを主体とする単糖類が1～10分子結合したオリゴ糖類を含有する組成物を収率14%で得た。このようにして得られたミネラル吸収促進作用の有用性評価に使用された組成物のDP分布は、例えばDP1; 2.4%、DP2; 26.6%、DP3; 20.2%、DP4; 17.8%、DP5; 10.9%、DP6; 8.9

％、DP7；6.0％、DP8；3.6％、DP9；1.9％、DP10；1.7％で、糖鎖中のマンノース残基の含有量は90％であるが、DP分布および糖鎖中のマンノース残基の含有量は加水分解条件により種々の値をとる。オリゴ糖のDP1としてはマンノース等、DP2としてはマンノビオース等、DP3としてはマンノトリオース等、DP4としてはマンノテトラオース等、DP5としてはマンノペンタオース等、DP6としてはマンノヘキサオース等、DP7としてはマンノヘプタオース等、DP8としてはマンノオクタオース等、DP9としてはマンノノナオース等、DP10としてはマンノデカオース等で、結合様式は $\beta$ -1,4結合である。生後4週齢のSD系雄ラットを1週間予備飼育した後、体重を基準に無作為に対照群とマンノオリゴ糖投与群(MOS群)の2群各6匹に分けた。マンノオリゴ糖投与群の動物には、50％マンノオリゴ糖水溶液をラットの単位体重(Kg)あたり2.5g/day経口投与

し、また対照群の動物には、水をマンノオリゴ糖投与群と同量を経口投与した。動物は固形飼料(オリエンタル酵母工業(株)CRF-1)で91日間飼育した。飼育は、室温 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 、12時間の明暗サイクルの飼育室で行い、飼料および飲料水は自由摂取とし、経口投与を毎日午前9時から12時30分の間に実施した。飼育終了後、屠殺して右大腿骨を摘出した。右大腿骨は乾式灰化して、灰分含量を求めた後、原子吸光法によりカルシウム、マグネシウム含量を、リンモリブデン法によりリン含量を求めた。結果は表1に示すように、本発明に係る組成物の投与によって、大腿骨重量に有意な差は認められなかったが、大腿骨中のカルシウム、マグネシウム、リンなどのミネラル含量が有意に増加した。このことから、マンノオリゴ糖投与により、ミネラルの吸収が有意に促進されたことが判かる。

【0031】

【表1】

	MOS 群	対照群
右大腿骨重量 (g)	1.04 $\pm$ 0.07	1.07 $\pm$ 0.06
灰分 (%)	55.8*** $\pm$ 0.3	51.9 $\pm$ 2.0
カルシウム (mg/骨g)	218.5*** $\pm$ 6.6	200.3 $\pm$ 6.3
マグネシウム (mg/骨g)	4.3* $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.2
リン (mg/骨g)	101.7* $\pm$ 1.2	95.0 $\pm$ 3.8

(\*\*\*:  $p < 0.005$ , \*:  $p < 0.05$ )

## 【0032】実施例2

## コーヒーミックスの製造法

インスタントコーヒー2.0gと実施例1で調製したマンノオリゴ糖0.5gとを混合しコーヒーミックスを調製した。このミックスをお湯140mlで溶かし、官能評

価した結果、従来のインスタントコーヒーの味を十分維持し、しかも、より濃厚で味わい深いコーヒー飲料であった。日常の食習慣を変えることなくミネラルを効率よく吸収促進できる効果が期待できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
A 6 1 K	31/7004	A 6 1 K 31/7016	4 C 0 8 6
	31/7016	31/702	4 C 0 8 8
	31/702	31/715	
	31/715	35/78	J
	35/78	A 6 1 P 19/10	
A 6 1 P	19/10	A 2 3 L 2/00	F

(72)発明者 藤井 繁佳

三重県鈴鹿市三日市3丁目17番28号

Fターム(参考) 2B150 AB20 DC15  
4B017 LC03 LG14 LK11 LL09 LP01  
LP18  
4B018 LB08 LE05 MD31 MD40 ME05  
MF01 MF10  
4B027 FB22 FC06 FK04 FQ19  
4B041 LC10 LD10 LK11 LK24 LP05  
LP25  
4C086 AA01 AA02 EA01 EA20 MA01  
MA52 NA11 ZA97  
4C088 AB59 AC04 BA07 CA01 MA34  
MA52 NA11 ZA97